

•化学实验•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201802015

www.dxhx.pku.edu.cn

一种金属有机框架纳米材料的制备及其染料吸附性能研究 ——推荐一个研究型综合化学实验

乔正平*, 尹明大, 许先芳, 黄华珍, 闫素君, 彭慧娟, 毛宗万*

中山大学化学学院, 广州 510275

摘要: 介绍一个从合成、表征到性能研究的完整研究型综合实验。合成路线巧妙, 制备出了文献报道的尺寸最小的纳米金属有机框架。引入纳米材料研究基本表征手段和吸附动力学研究, 通过实验教学展示材料研究方法, 拓展学生知识面。通过对实验条件的设计, 激发学生探索精神、培养学生创新意识、训练学生化学思维。

关键词: 纳米金属有机框架; 超声法合成; 染料吸附动力学; 实验设计

中图分类号: G64; O6

Synthesis of Metal-Organic Framework Nanocrystals and Research on Its Adsorption of Dye

QIAO Zhengping *, YIN Mingda, XU Xianfang, HUANG Huazhen, YAN Sujun, PENG Huijuan, MAO Zongwan *

School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, P. R. China.

Abstract: A research-type comprehensive experiment, which involves synthesis, characterization and application study of metal-organic framework (MOFs) nanocrystals, was introduced. A creative strategy was used to prepare metal-organic framework nanocrystals with smallest particle size amongst published MOFs. The essential characterization methods for nanomaterial and adsorption kinetics study were presented so that the students can get knowledge of the research in the nanomaterial field. The experiment system can serve to stimulate students' interest in scientific research and innovation consciousness and train students' chemical thoughts by analysis of the results from different react conditions.

Key Words: Metal-organic framework nanocrystals; Ultrasonic synthesis; Kinetics of dye adsorption; Experimental design

金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)是一种新型的多孔材料, 是以金属离子为节点, 经过合理的设计, 与有机配体形成的可控拓扑结构。纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1–100 nm)或由它们作为基本单元构成的材料。无论纳米材料还是 MOF, 都具有高的比表面积, 但获得高比表面积的途径不同: 纳米材料是因其颗粒小, 而 MOF 是因其内部的孔结构。在催化领域或作为吸附材料, 两类材料都已经分别体现出高活性。将两条路线有机结合, 制备纳米金属有机框架(NMOF), 将获得性能优异的催化剂或吸附剂。但是, 与传统的半导体或金属量子点不同, MOF 材料通常具有较大的晶胞参数和带孔的晶体结构, 10 nm 以下的颗粒更难获得, 因此科技文献中鲜见报道。但是, 本论文介绍的方法中, 由于巧妙地采用了金属有机凝胶(MOG)路线, 均匀地控

收稿: 2018-02-09; 录用: 2018-03-14; 网络发表: 2018-04-12

*通讯作者, Email: cesqzp@mail.sysu.edu.cn; cesmzw@mail.sysu.edu.cn

基金资助: 国家精品课程; 广东省精品课程; 国家自然科学基金(21571193); 稀土资源利用国家重点实验室开放课题基金(RERU2013012)

制了晶核的生成与生长, 所合成的 NMOF 晶粒大小为 5 nm 左右。

纳米材料、MOF 是科学前沿领域两个重要的课题, 研究热度高。虽然目前国内大学化学综合实验中已经开始引入关于纳米材料制备表征的内容^[1-12], 但多为科技论文中报道较多的氧化物或硫化物; 关于配合物的实验较多, 但有关 MOF 材料的实验报道很少^[13,14]。为了把新的科研成果引入到实验教学中, 我们设计了实验“纳米金属有机框架 HKUST-1 的超声法制备、表征及染料吸附性能研究”(HKUST-1 是由 Cu^{2+} 和均苯三甲酸根形成的 MOF)。大胆地将待发表的科研成果引入到本科生研究型实验课程中, 与之相关的研究成果于 2017 年 11 月以封面文章发表在 *Nano Research* 上^[15]。在本科生高年级综合实验课程中引入 NMOF 的制备, 国内尚属首次报道。

实验内容具有以下几个特点:

- (1) 产品易合成、产率高, 反应温度、时间影响不大, 实验平行性好;
- (2) 产品形貌和粒径受反应物种类、浓度、超声波合成仪功率、溶剂、表面活性剂影响, 可让学生广泛设计新的实验方案, 探索最佳反应条件, 分析反应机理;
- (3) 产品粒径、染料分子结构影响吸附性能, 通过吸附动力学研究, 从微观角度解释吸附机理。
- (4) 涉及多种实验技术: X 射线粉末衍射法、拉曼光谱法、透射电镜法、紫外-可见吸收光谱。

因此, 本实验成功率高, 可实施性强; 既有敏感条件又有不敏感条件, 通过学生对实验条件的探索, 培养实验设计能力; 通过完整的动力学分析, 提高学生实验数据处理能力; 通过对染料分子的选择, 使学生了解到吸附剂和被吸附分子的结构选择性, 培养学生微观思维能力。实验涉及大型仪器综合使用, 有利于扩展本科生视野, 促进学生探究潜质的开发。

1 实验内容

1.1 主要仪器和试剂

均苯三甲酸(Alfa Aesar)、醋酸铜、无水乙醇均为分析纯, 未经任何纯化。

主要仪器详见表 1。

表 1 主要仪器信息表

仪器	型号	厂家
超声波清洗机	AS3120A	天津 Auto Science 仪器有限公司
X 射线粉末衍射仪	D8 ADVANCE03030502	德国 Bruker 公司
200 kV 透射电镜	JEM-2010HR	日本电子株式会社 JEOL
激光显微拉曼光谱仪	Renishaw inVia	英国 Renishaw 公司
热重分析仪	TG-209	德国 Netzsch 公司
Zeta 电位仪	ZetaPALS	美国 Brookhaven 公司
紫外-可见分光光度计	UV-3150	日本岛津公司

1.2 实验步骤

1.2.1 纳米 HKUST-1 合成及表征

配制 10 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸铜/无水乙醇溶液, 置于 50 mL 烧杯中, 在超声条件下向其中滴加 10 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 均苯三甲酸/无水乙醇溶液, 滴加完成后再超声 2–5 min。重复做 14 份(依据最终产品至少需要 0.20 g 确定)。离心分离后沉淀用无水乙醇洗涤 3 次。期间取其中少量胶体溶液置于玻璃瓶中, 用激光笔观察丁达尔现象。

取其中的 2 份初产品及乙醇置于 1 mL 玻璃瓶内室温敞口放置一周, 观察 MOG 的形成。其余 12 份产品置于圆底烧瓶, 在 N_2 保护下 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热 12 h, 得到除去客体分子的 HKUST-1 纳米晶。

产品称重并计算产率。取少量纳米晶粉末超声分散于乙醇中,用激光笔观察丁达尔现象。分别取上述纳米 HKUST-1 做 X 射线粉末衍射、拉曼光谱、透射电镜分析,表征产物的物相及形貌。做 Zeta 电位分析材料表面所带电荷,以便选择染料分子结构。

1.2.2 染料吸附性能测试

1) 绘制染料溶液 UV-Vis 吸收工作曲线。

配制浓度分别为 0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mmol·L⁻¹ 的溶液,首先利用 0.05 mmol·L⁻¹ 溶液扫描找到最大吸收波长,在此波长下测量不同浓度的吸光度值,绘制吸收工作曲线。

2) 染料吸附性能研究。

快速研磨上述除去客体的纳米晶粉末(如空气湿度较大,须在手套箱内进行),取 0.2 g 粉末置于 500 mL 烧杯中,搅拌下加入 200 mL 0.05 mmol·L⁻¹ 染料溶液。同时计时开始,每次取 8 mL 染料溶液(采用 1 mL 比色皿池,每次取样 3 mL),前 20 min 内每 5 min 取样,之后间隔为 10 min。取出待测溶液后立即离心分离并将上层清液转移至避光处保存,沉淀冲回吸附反应器里,60 min 后结束取样。样品合计为:原液、0、5、10、15、20、30、40、50、60 min 共 10 个样品。取样完毕,用注射器及不吸附染料的过滤头再次过滤,分离残留的固体样品(若过滤头吸附染料,可在使用之前先用原液过滤 10 次,达到饱和吸附后,将不再吸附染料。出于环保考虑,注射器和过滤头可用同一套,过滤顺序是稀溶液到浓溶液,注意用待过滤溶液润洗,不会影响结果),紫外-可见分光光度计分析溶液中染料浓度变化。

更换染料初始浓度为 0.08、0.10、0.12、0.15、0.20、0.50、0.70、1.00 mmol·L⁻¹ 的染料重复上述实验。

1.3 数据分析方法

1.3.1 X 射线粉末衍射法

将样品与 HKUST-1 单晶衍射数据^[16]模拟的 X 射线粉末衍射图作对比,标明产品 XRD 图上各衍射峰的点阵面指数(*hkl*),表征产品的物相(HKUST-1 空间群为 *Fm3m*,晶胞参数为: $a = b = c = 2.6343(5)$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z = 16$)。根据图 1 中衍射峰宽度,利用谢乐公式估算产品粒径,计算结果只保留到个位数。

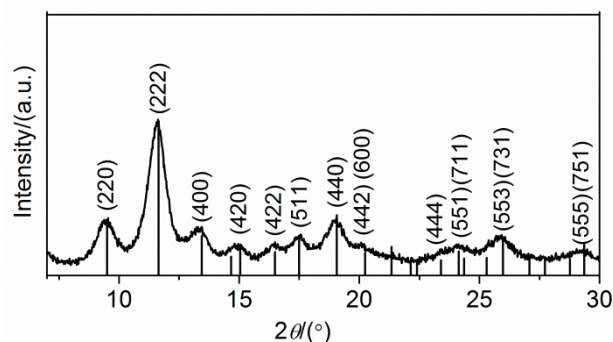


图 1 纳米 HKUST-1 的 X 射线粉末衍射图

1.3.2 拉曼光谱法

将样品与文献中报道的 HKUST-1 拉曼光谱对比^[17],观察是否出现特征峰:苯环上 C=C 伸缩振动峰(1618 和 1008 cm⁻¹)、C-H 弯曲振动峰(828 cm⁻¹)和苯环弯曲振动峰(742 cm⁻¹),C-O₂ 基团的不对称伸缩振动峰(1551 cm⁻¹)和对称伸缩振动峰(1459 cm⁻¹),尤其是低频区域 600–170 cm⁻¹ 处 Cu-O 伸缩振动(图 2)。

1.3.3 透射电镜法

将样品加入乙醇,超声,取胶体溶液滴在电镜观察用镍网上,置于样品室中观察产品形貌。如图 3 所示,上述产品为 5 nm 的颗粒。

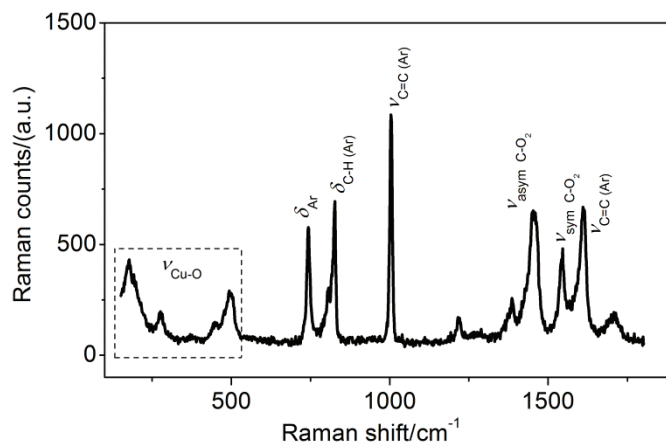


图2 纳米 HKUST-1 的拉曼光谱

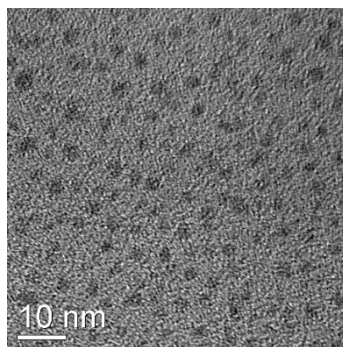


图3 纳米 HKUST-1 的透射电镜图

1.3.4 热重分析

对样品进行热重分析, 观察纳米 HKUST-1 的热稳定性, 条件是通入氮气的速度为 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 加热速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 结果如图 4 所示。纳米晶在加热过程中, 在 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 质量损失为 36.5%, 这可能是一些溶剂客体分子; 在 $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 质量基本没有损失, 证明纳米 HKUST-1 的热稳定性较高, $290 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 才开始分解。

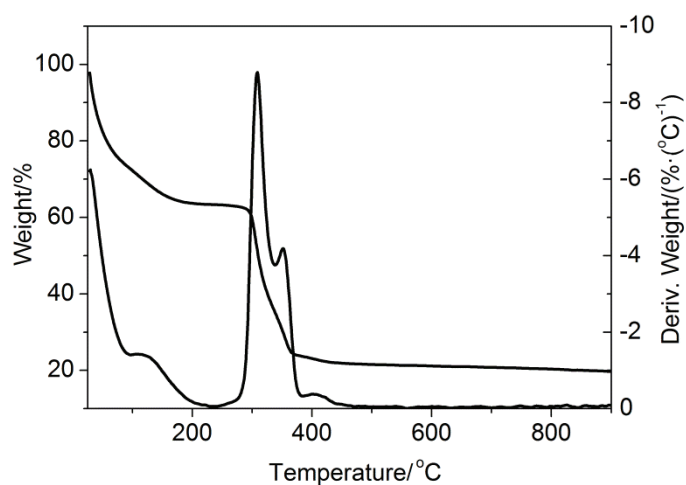


图4 纳米 HKUST-1 的热重曲线

1.3.5 Zeta 电位测试和丁达尔现象

将样品加入乙醇, 超声, 取胶体溶液置于 Zeta 电位仪中测试。上述产品的 Zeta 电位为 -61.64 mV , 表明材料表面带负电荷能吸附阳离子染料。根据结构以及立体构型, 选择亚甲基蓝与结晶紫为染料对纳米 HKUST-1 的性质进行测试。较大的 Zeta 电位绝对值及丁达尔现象证明胶体溶液颗粒分散均匀且稳定性高。

1.3.6 吸附动力学分析

通过溶液中剩余染料浓度、染料初始浓度以及加入的纳米 HKUST-1 的质量计算出吸附量 Q_t (单位为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), 表示每克材料所吸附的染料的质量。

$$Q_t = \frac{(c_0 - c_t)VM_r}{m} \quad (1)$$

式中, c_0 为溶液中染料的初始浓度, V 为溶液的体积(200 mL), M_r 为染料的相对分子质量(结晶紫为 $407.99\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 亚甲基蓝为 $373.9\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), m 为吸附材料 HKUST-1 的质量(0.20 g)。

本实验体系是非均相的液相吸附过程, 吸附动力学遵循两种动力学模型之一: 准一级或准二级模型, 如表 2 所示。

表 2 准一级、准二级吸附动力学模型相关方程表*

动力学模型	微分形式	积分形式
准一级动力学模型	$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)$	$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$
准二级动力学模型	$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$	$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_e} + \frac{t}{k_2 Q_e^2}$

* k_1 、 k_2 分别为准一级、准二级动力学速率常数, Q_e 为平衡时的吸附量

本实验中所有 $\frac{t}{Q_t} - t$ 拟合曲线的线性相关系数 R^2 均在 0.99 以上。这说明 HKUST-1 对结晶紫与亚甲基蓝的吸附过程符合准二级动力学模型。

常用的吸附过程等温式模型有 Langmuir 模型和 Freundlich 模型(表 3)。

表 3 吸附过程等温式模型相关方程表*

动力学模型	微分形式	线性形式
Langmuir 吸附等温式模型	$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L c_e}{1 + K_L c_e}$	$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{c_e}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} K_L}$
Freundlich 吸附等温式模型	$Q_e = K_F c_e^{1/n}$	$\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln c_e + \ln K_F$

* c_e 为平衡时染料的浓度, Q_e 为平衡吸附量, $Q_{\max}$ 为材料的理论最大吸附量,

K_L 、 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 常数

根据 $c_e/Q_e - c_e$ 或 $\ln Q_e - \ln c_e$ 是否呈线性相关判断吸附过程等温式模型。Langmuir 模型是建立在单层物理吸附基础上的, 由于物理吸附过程中能量的变化不大, 因此 Langmuir 模型忽略了吸附过程中表面能的变化。当化学吸附过程的能量变化不大时, 用 Langmuir 模型来描述其吸附等温式。Freundlich 吸附等温式是一个经验型公式。当固体表面不均匀时, 吸附过程中表面能变化比较大, 此时用 Freundlich 吸附等温式来描述更符合实验结果。另外, 当化学吸附过程中材料与吸附质的相互作用力较强、能量变化较为明显时, 也会更符合 Freundlich 吸附等温式。本实验的动力学数据, 用 Freundlich 模型的吸附等温式进行拟合, 线性相关系数 R^2 均高于对应的 Langmuir 模型所拟合出来的结果, 证

明吸附过程既有物理过程又有化学过程。

1.4 实验结论

采用超声的方法,可以利用醋酸铜和均苯三甲酸的无水乙醇溶液制备出 5 nm 球形 HKUST-1 纳米粒子。Zeta 电位为负值,可吸附阳离子染料。根据结构以及立体构型,选择亚甲基蓝与结晶紫为染料对纳米 HKUST-1 的性质进行测试。吸附动力学分析表明,吸附为准二级、动力学 Freundlich 吸附模型。

2 探索性实验内容

2.1 反应温度影响

由于超声法以及溶剂为乙醇的限制,反应温度可以在 50 °C 以下进行调节。学生调节反应温度后会发现在室温到 50 °C 之间,产品物相、粒径、形貌没有不同。

2.2 反应物种类影响

可根据溶剂的溶解性,选择其他铜盐作为反应原料,如 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 。弃用醋酸铜后,反应现象会发生比较大的改变,不能生成 MOG,产品粒径增大到 300 nm,形貌也变为正八面体。利用这个改变,可以通过 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 在结构上的不同特点,以及形成 MOG 的基本过程分析本实验中 MOG 形成的关键因素,进而得到制备出纳米 HKUST-1 的微观原因,即 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、均苯三甲酸和乙醇可以形成由氢键网络连接而成的聚合物前驱体,呈凝胶状。经历纳米材料溶胶-凝胶法晶体成核-生长机理,最后获得纳米 HKUST-1。

2.3 溶剂的影响

可以将反应溶剂替换为水、二甲基甲酰胺、乙腈、二甲亚砜等,或混合溶剂,可发现会对产物的粒径和形貌产生影响,加入量不同,影响也不尽相同。例如水,比例在 20% 以下时,产物粒径和形貌不受影响,大于 20% 以后,粒径增大,形貌变为不规则多面体。更换溶剂后,可从溶剂脱质子、形成氢键网络的能力等方面分析溶剂的影响。

2.4 添加剂的影响

添加剂可选择与反应体系溶剂互溶的物质,如油酸。添加剂的影响是多方面的,可以从结晶过程的影响或添加剂与 Cu^{2+} 配位能力等角度分析。

2.5 其他制备条件的影响

实验过程中,还有学生提出考查超声波分散仪功率、滴加顺序、反应物浓度、反应物比例等因素的影响。例如为减少反应平行次数,提出增大单次反应量或提高反应物浓度的设计方案,结果发现产物吸附性能弱于标准路线的产品,根据电镜结果可知这样增大单次反应量或提高反应物浓度的方法获得的产物粒径分布会变宽,从而导致吸附性能减弱,原因可从晶体生长的角度分析。

2.6 粒径对吸附性能的影响

采用 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 作为反应原料,可制备出粒径较大(300 nm)的晶体,实验中可以设计对比两种不同粒径 HKUST-1 的吸附性能。通过对比学生会发现:粒径减小到 5 nm 以后,在水溶液中由于带负电的染料分子的吸附,阻止了 H_2O 对 Cu^{2+} 的进攻,NMOF 的水稳定性大大提高;对比两种染料分子尺寸与 HKUST-1 晶体中孔的窗口尺寸:结晶紫大、亚甲基蓝小,前者只能是表面吸附,后者是体相吸附。所以当 HKUST-1 晶体粒径减小到 5 nm 以后,前者吸附量明显增大,后者吸附速率明显提高。

3 实验安排和教学组织建议

建议实验分两个阶段进行:第一阶段包括合成、除客体,得到纳米晶;第二阶段为结构表征和吸附性能检测。两个阶段共需约 15 h (5 h + 10 h),中间除客体(12 h)可离人,电镜测试样品须在两个阶段中间做好制样,并在上课前置于样品室。一堂实验课中参与实验的学生人数 10–15 人,每人制取一个样品。

根据制备机理研究、染料吸附动力学分析两种不同目的,分两种方式组织课堂:1) 平行设计 3–5 条合成路线,每条路线做出 3 个产品以防止因学生个体差异导致结果分析不准确。后面采用同一浓度的同一种染料测试产品性能。2) 合成路线一致,染料吸附测试分结晶紫组和亚甲基蓝组,每种染料做 5–7 个浓度。没有平行组,直接通过吸附数据选择正确的结果分析。

4 结语

本文介绍了一个超声法制备 NMOF 的研究型实验,是文献中报道的粒径最小的 MOF。作为实验课程教学,本实验在方法上引入了透射电镜等大型仪器,使本科生了解纳米固体材料常用表征手段,拓展了视野;完整的动力学分析过程有利于训练本科生实验数据处理能力;分子水平上解释 NMOF 吸附染料的特点,培养了学生化学思维微能力;灵活的实验设计方案,多种有效尝试,激发了学生的研究兴趣,培养了学生的探索精神。

参 考 文 献

- [1] 张守民,王淑荣,黄唯平,吴世华. 大学化学, **2007**, 22 (2), 49.
- [2] 刘辉,魏雨. 大学化学, **2008**, 23 (4), 63.
- [3] 李灵芝,李建渠. 大学化学, **2009**, 24 (4), 47.
- [4] 宿新泰,肖峰,王吉德,衡秋丽,杨超. 大学化学, **2010**, 25 (3), 52.
- [5] 谢娟,边丽,邓娟,魏雨. 大学化学, **2011**, 26 (1), 69.
- [6] 陈汝芬. 大学化学, **2012**, 27 (4), 67.
- [7] 胡万群,张汉昌,邵伟. 大学化学, **2013**, 28 (3), 43.
- [8] 张万群,杨凯萍,柯玉萍. 大学化学, **2015**, 30 (1), 49.
- [9] 王向东,阴倩倩,向靖宇,王海霞. 大学化学, **2016**, 31 (8), 66.
- [10] 李平,罗占洲. 大学化学, **2017**, 32 (1), 48.
- [11] 陶友荣,吴兴才. 大学化学, **2017**, 32 (11), 51.
- [12] 朱宝林,马露露,王雪,邱晓航. 大学化学, **2017**, 32 (12), 60.
- [13] 余凡,李艾华,张玉敏,邹新,胡思前. 大学化学, **2016**, 31 (12), 64.
- [14] 余凡,李艾华,张玉敏,邹新,胡思前. 大学化学, **2017**, 32 (5), 55.
- [15] Qi, Y.; He, C. T.; Lin, J.; Lin, S.; Liu, J.; Huang, J.; Xue, W.; Yu, G.; Chao, H. Y.; Tong, Y.; Qiao, Z. *Nano Res.* **2017**, 10 (11), 3621.
- [16] Yakovenko, A. A.; Reibenspies, J. H.; Bhuvanesh, N.; Zhou, H. C. *J. Appl. Cryst.* **2013**, 46, 346.
- [17] Prestipino, C.; Regli, L.; Vitillo, J. G.; Bonino, F.; Damin, A.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; Solari, P. L.; Kongshaug, K. O.; Bordiga, S. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1337.